

In the name of Allah, the Most Gracious, the Most Merciful



Copyright disclaimer

"La faculté" is a website that collects medical documents written by Algerian assistant professors, professors or any other health practicals and teachers from the same field.

Some articles are subject to the author's copyrights.

Our team does not own copyrights for some content we publish.

"La faculté" team tries to get a permission to publish any content; however , we are not able to contact all authors.

If you are the author or copyrights owner of any kind of content on our website, please contact us on: facadm16@gmail.com to settle the situation.

All users must know that "La faculté" team cannot be responsible anyway of any violation of the authors' copyrights.

Any lucrative use without permission of the copyrights' owner may expose the user to legal follow-up.



FACULTE DE MEDECINE D'ALGER

ANNEE UNIVERSITAIRE 2015 / 2016

DEPARTEMENT DE MEDECINE

LABORATOIRE DE BIOCHIMIE

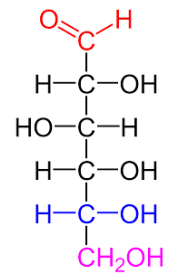
LES GLUCIDES

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS PHYSICOCHIMIQUES

Dr. GAGI

I. Définition

- Les glucides sont les molécules les plus abondantes sur la terre.
- Ce sont des molécules **organiques**, caractérisés par la présence de chaînon(s) carboné(s) porteur(s) de
 - . Une ou plusieurs fonctions **carbonyles** : Aldéhyde ou Cétone
 - . Plusieurs fonctions **hydroxyles**
 - . Fonctions : Acides, Amines,...



II. Rôle des glucides

1. Structural

- Soutien et protection des structures biologiques
- Constituants des Acides nucléiques

2. Fonctionnel

- Impliqués dans les processus de reconnaissance cellulaire sous forme liés aux Protéines ou aux Lipides

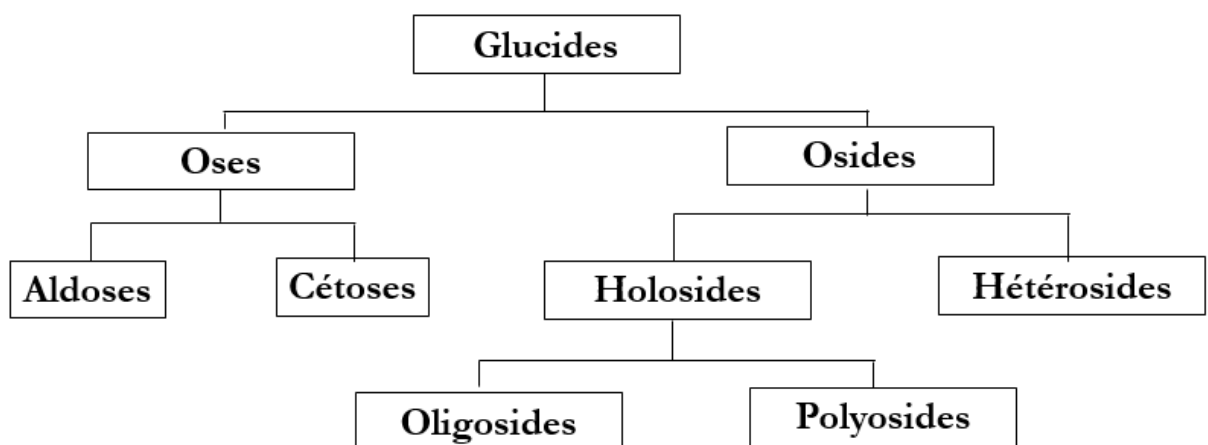
3. Métabolique

- Intermédiaires métaboliques
- Transformés en molécules d'intérêt biologique

4. Énergétique

- Production d'énergie
- Reserve énergétique

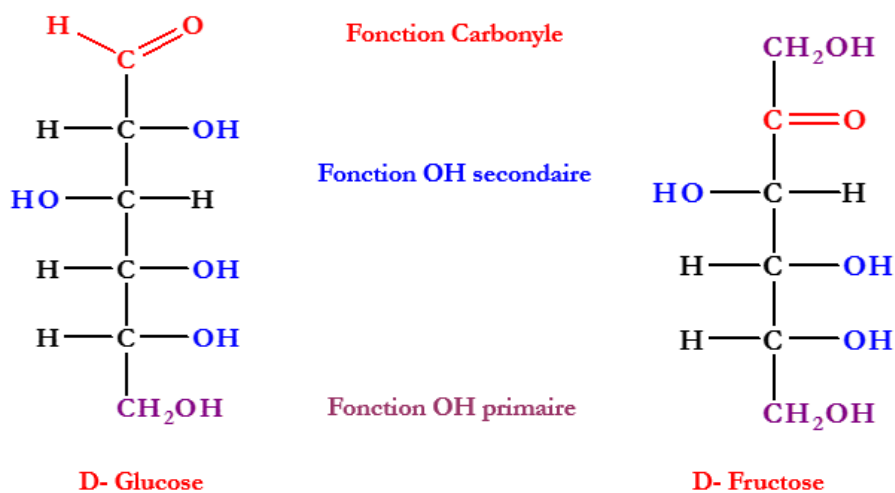
III. Classification



IV. Les Oses

1. Définition

- Oses = Monosaccharides = Sucres simples
- Unité de base des Glucides
- Formule brute **C_n (H₂O)_n** / n > 3, possèdent
 - . Une fonction **carbonyle** : Aldéhyde ou Cétone
 - . (n-1) fonctions **hydroxyles**
- La distinction entre les différents oses va donc porter sur le nombre d'atomes de carbones, la nature de la fonction carbonyle et la position des fonctions alcool.



2. Classification

On classe les oses selon deux critères :

- Le nombre de leurs atomes de carbones
 - . n = 3 → Triose
 - . n = 4 → Tétrose
 - . n = 5 → Pentose
 - . n = 6 → Héxose
 - . n = 7 → Heptose
- La nature de la fonction carbonyle :
 - . Fonction Aldéhydrique → **Aldose**
 - . Fonction Cétonique → **Cétose**
- La combinaison des deux critères permet de caractériser un ose

| | Triose(C3) | Tétrose(C4) | Pentose(C5) | Héxose(C6) |
|--------|------------|-------------|-------------|------------|
| Aldose | Aldotriose | Aldotétrose | Aldopentose | Aldohéxose |
| Cétose | Cétotriose | Cétotétrose | Cétopentose | Cétohexose |

Exemples :

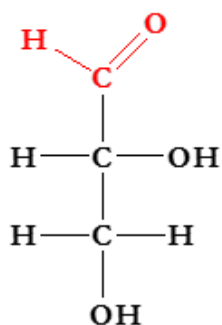
1. Aldohéxose :

- ✓ 6 atomes de carbone
- ✓ 1 groupement aldéhydrique
- ✓ 5 fonctions hydroxyles

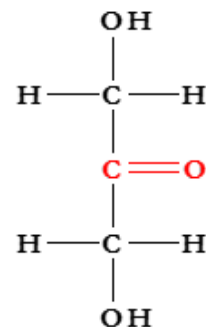
2. Cétopentose :

- ✓ 5 atomes de carbone
- ✓ 1 groupement cétonique
- ✓ 4 fonctions hydroxyles

Les oses les plus simples sont les Trioses (n = 3), le **Glycéraldéhyde** et **Dihydroxyacétone** qui sont des isomères de fonction :



Glycéraldéhyde

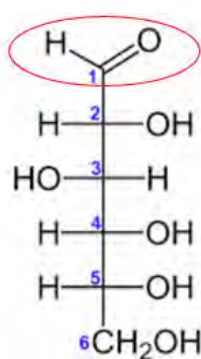


Dihydroxyacétone

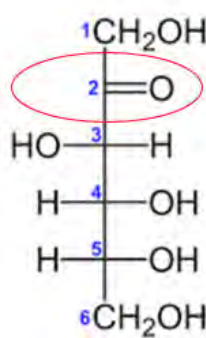
3. Structure linéaire des Oses

a. Nomenclature

Les atomes de carbones sont numérotés d'une extrémité à l'autre de la chaîne, dans le sens qui donne au carbone le **plus oxydé** l'indice le plus **faible**.



Glucose



Fructose

Par convention on ne montre pas les H et les OH qui sont symbolisés par un trait

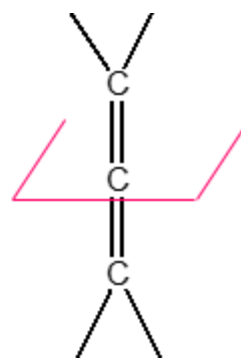
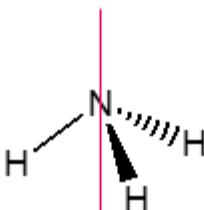
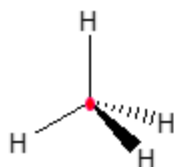
Le carbone portant le groupement carbonyle a toujours le numéro le plus petit, à savoir :

N° 1 → ALDOSE

N° 2 → CETOSE

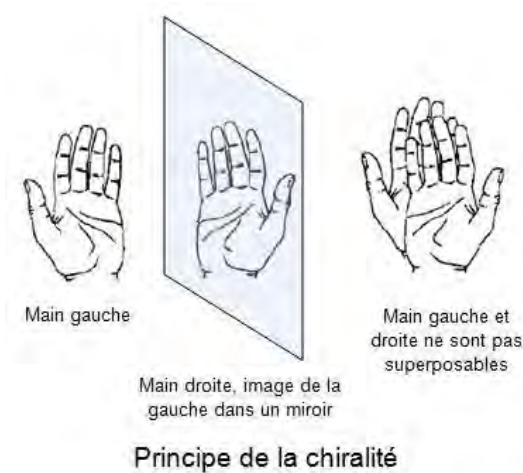
🌈 Quelques notions fondamentales

- ✓ **Notion 1 : Centre de symétrie d'une molécule**, peut être un point, un axe ou un plan.

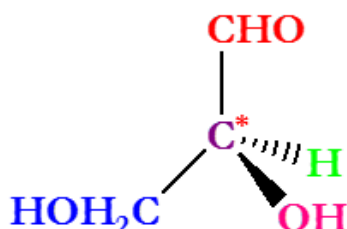


Les Glucides : structure et propriétés physicochimiques

- ✓ **Notion 2 : Chiralité**, On dit qu'un objet est chiral s'il ne peut pas être superposé à son image dans le miroir.



- ✓ **Notion 3 : Carbone asymétrique** : carbone substitué asymétriquement : possède quatre substituants de natures différentes.



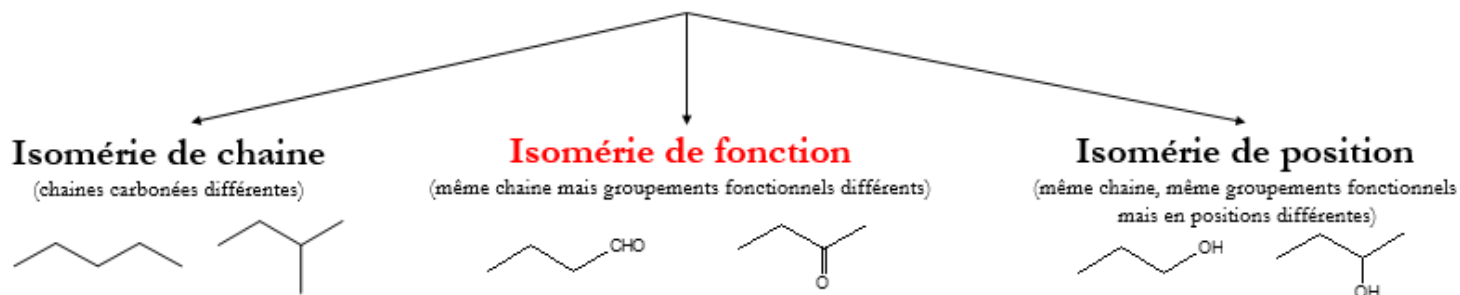
Pour un ose contenant n C^* , il y a 2^n stéréo-isomères

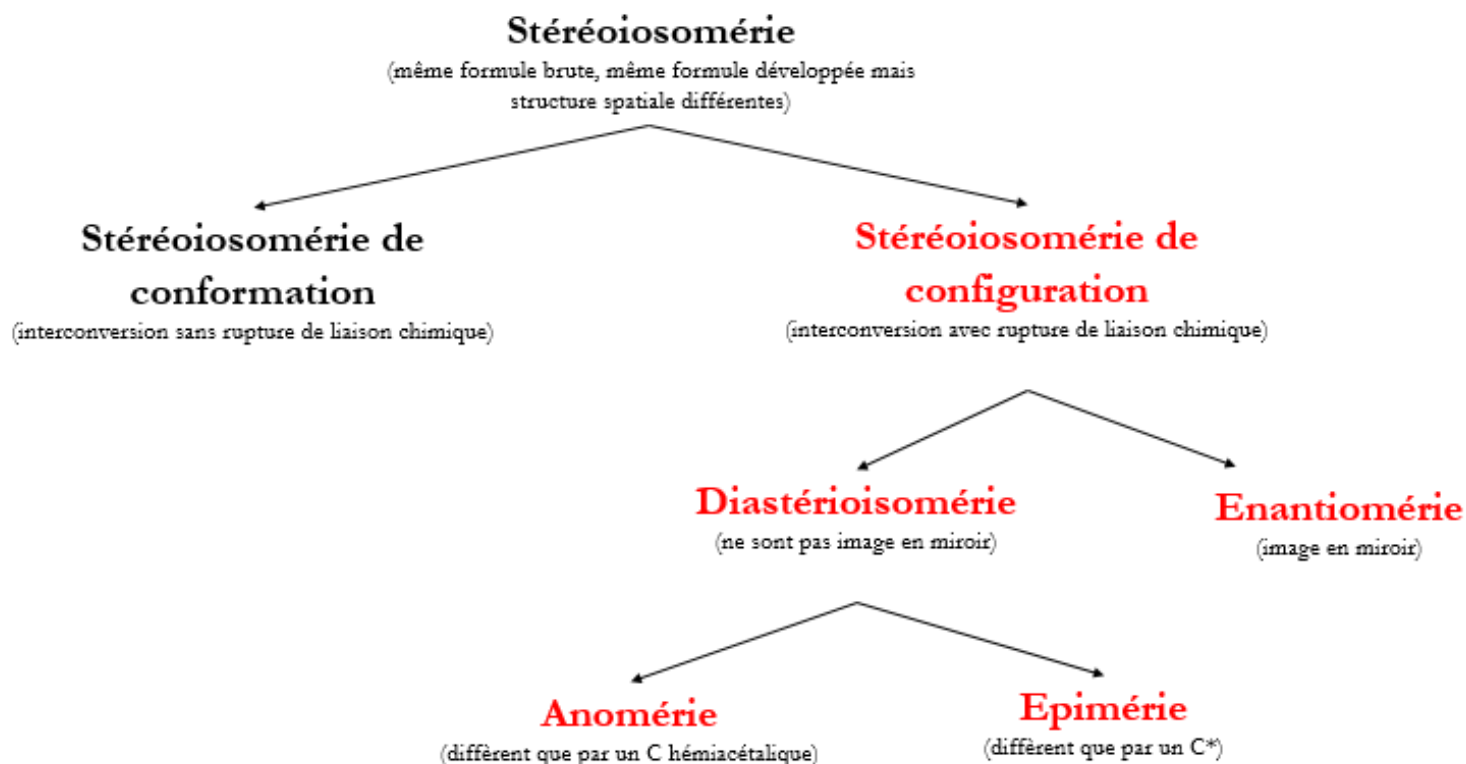
- ✓ **Notion 4 : Isomérisation**, deux composés sont dit isomères s'ils ont la même formule brute mais différent :

- . Soit par leur formule développée
- . Soit par leur représentation dans l'espace

Isomérisation de constitution

(même formule brute mais formule développée différente)



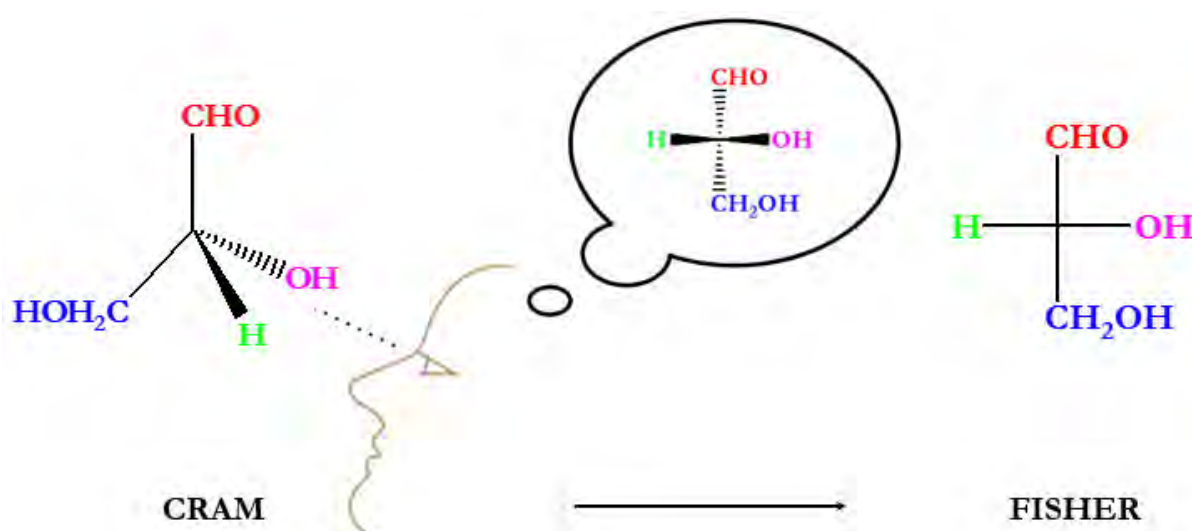


b. Représentation linéaire des Oses - Projection de FISHER

La représentation de Fischer est une représentation plane d'une molécule organique en 3D, très utilisée en chimie organique et en biochimie surtout pour l'étude des sucres et des acides aminés.

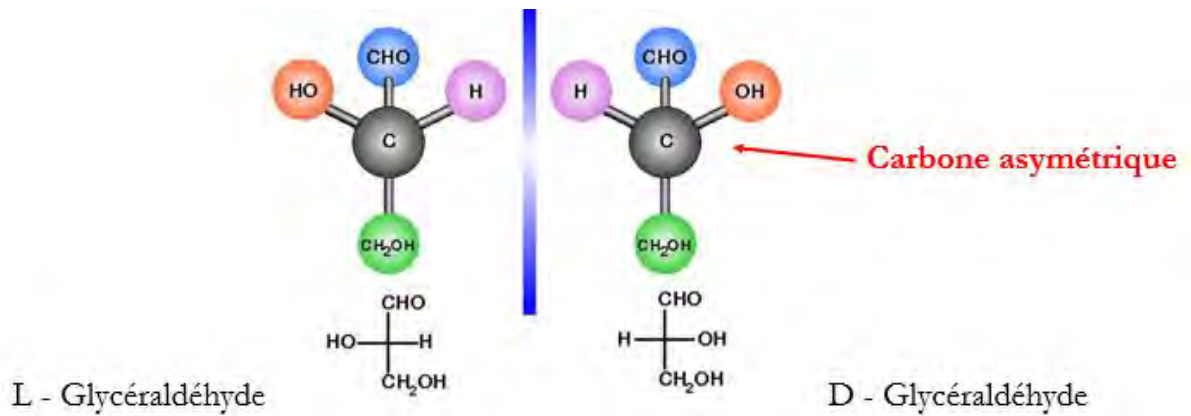
- Les liaisons chimiques sont représentées par des lignes :
 - ✓ Horizontales si elles sont au-dessus du plan
 - ✓ Verticales si elles sont au-dessous du plan
- La chaîne carbonée principale se situe sur la ligne verticale.

Pour représenter facilement les glucides, on doit parler de l'aldose le plus simple : le **Glycéraldéhyde**, on utilise la projection de Fischer dans laquelle le squelette carboné est aligné verticalement, la fonction aldéhyde est au sommet, le carbone de la fonction aldéhyde porte le numéro 1, les fonctions alcool sont représentées simplement avec une barre horizontale.



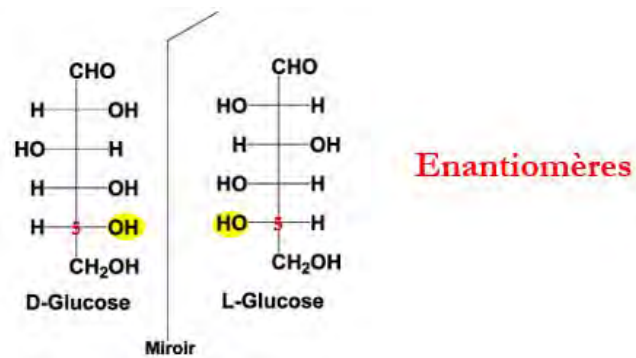
c. Notion de série D et L

Dans le glycéraldéhyde, on trouve un carbone substitué asymétriquement (**C***) : lié à 4 substituants différents, il existe donc **2 Stéréo-isomères**



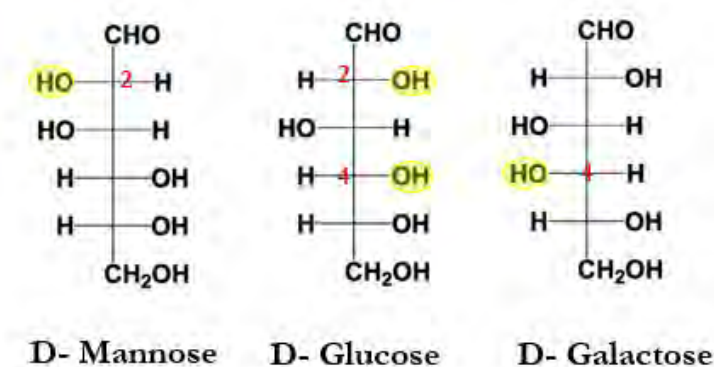
Lorsque le groupement l'hydroxyle (**OH**) porté par l'atome de carbone substitué asymétriquement (**C***) ayant l'indice le plus élevé est placé :

- ✓ à droite → Série D
- ✓ à gauche → Série L



NB : La plupart des oses naturels appartiennent à la série D

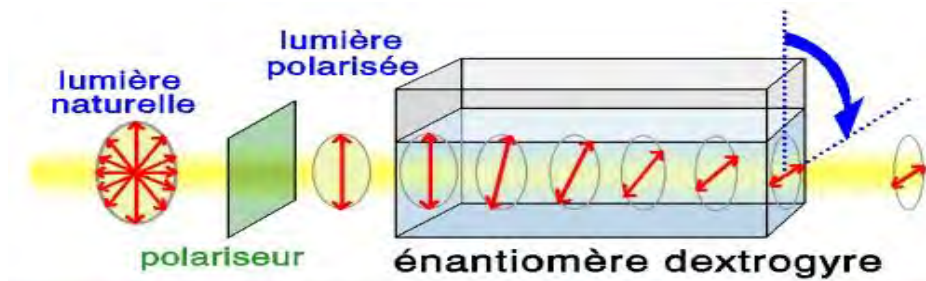
Si les molécules ne diffèrent que par la configuration absolue d'1 C*, ce sont des épimères



d. Activité optique

La présence d'un centre d'asymétrie donne à la molécule un **pouvoir rotatoire** : capacité de dévier la lumière polarisée.

- ✓ Si la déviation se fait vers la **droite** : molécule est **dextrogyre** ; noté (+) ou (d)
- ✓ Si la déviation se fait vers la **gauche** : molécule est **lévogyre** ; noté (-) ou (l)



Exemples:

α D(+) Glucose = + 52,7

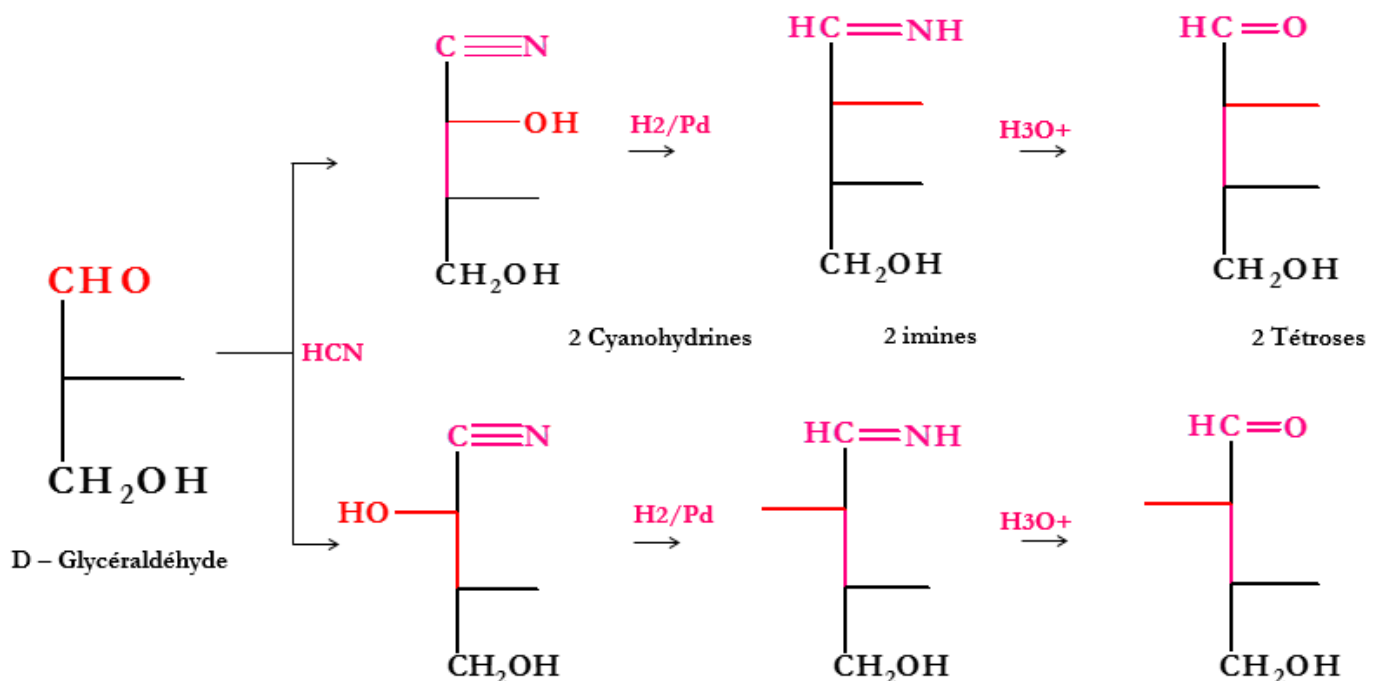
α D(-) Fructose = - 92,2

NB :

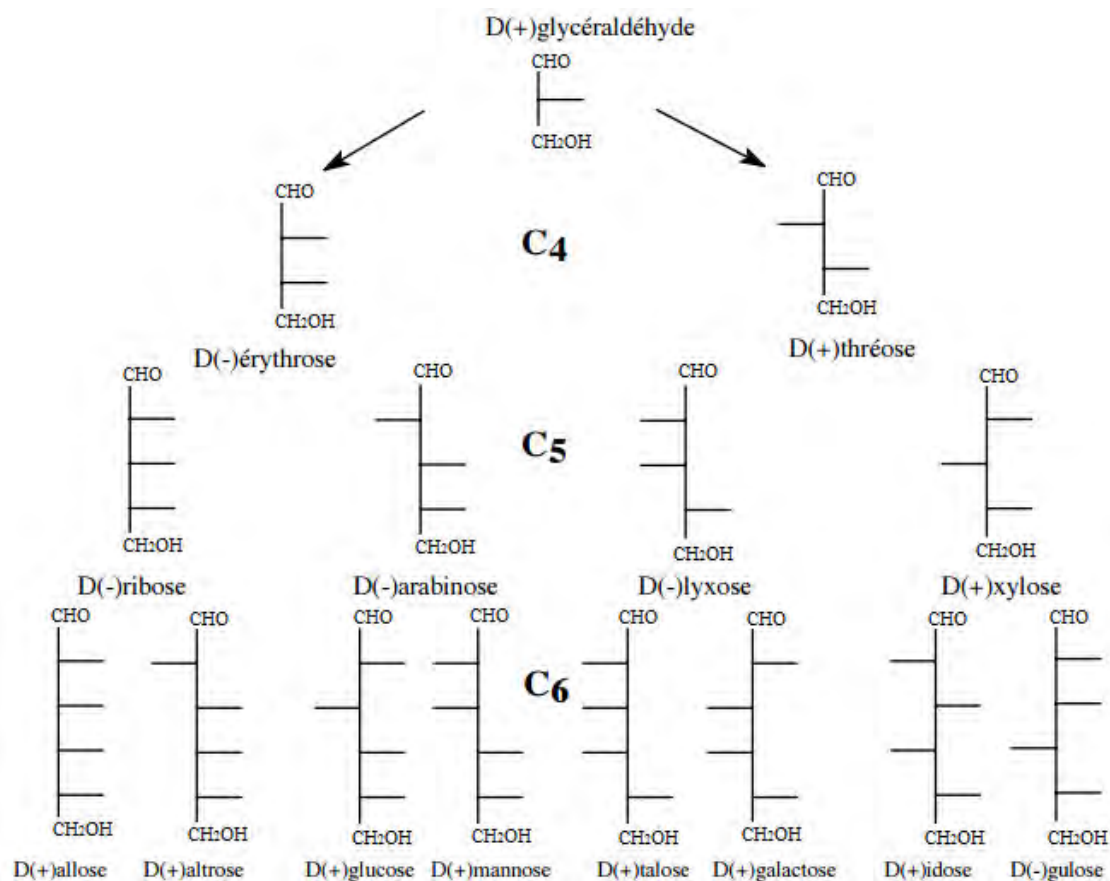
- ✓ L'appartenance à une série ne préjuge pas du sens du pouvoir rotatoire.
- ✓ Deux énantiomères ont les mêmes propriétés physicochimiques mais diffèrent par leur activité optique (Leurs pouvoirs rotatoires sont égaux mais de signes opposés)
- ✓ Un mélange équimolaire de deux énantiomères est optiquement inactif : il est noté racémique.

e. Filiation des oses – Synthèse de Kiliani Fisher

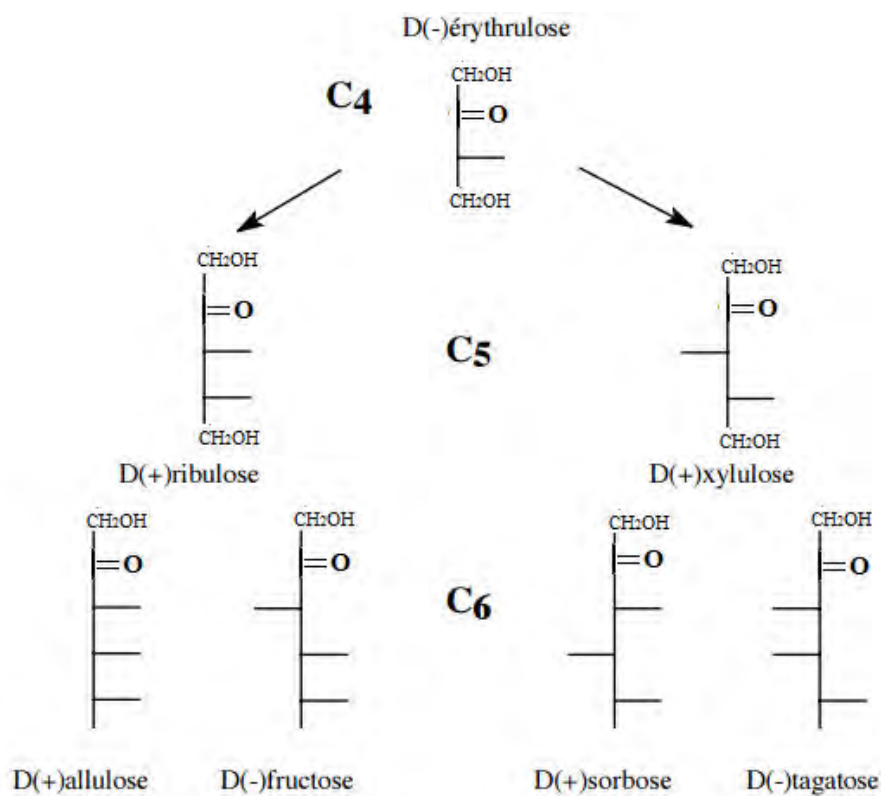
À partir du Glycéraldéhyde (Dou L), on peut augmenter le nombre d'atomes de carbone de la chaîne, en l'allongeant par son extrémité C1 : on passe du Triose au Tétrose, puis au Pentose et enfin à l'hexose.



La Synthèse Cyanhydrique de KILIANI – FISHER



Filiation des aldohéxose de la série D



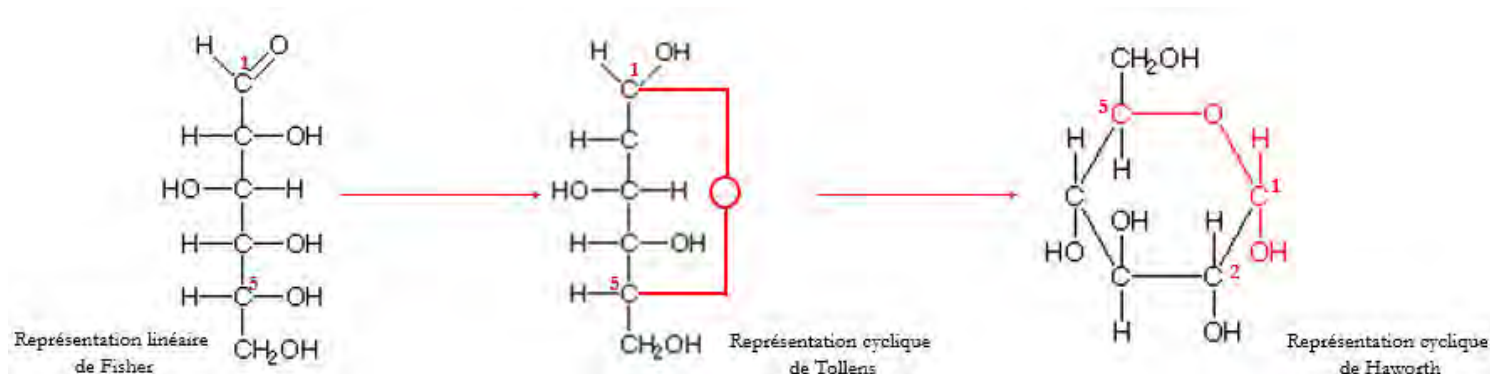
Filiation des cétohéxose de la série D

4. Structure cyclique des Oses

En solution les oses sont essentiellement présents sous forme cyclique. La fonction **C=O** réagit avec une fonction **OH** pour former un **hémiacétal**.

L'angle des liaisons C-C du squelette du sucre rapproche la fonction C=O des carbones 4 et 5.

On pourra donc former un cycle à 6 côtés (**pyranose**) ou à 5 côtés (**furanose**).



- La position des groupements hydroxyle est fonction de leur position dans la représentation de Fisher
 - ✓ Les H et OH se trouvant à **droite dans la représentation de Fisher** se retrouveront **au-dessous du plan du cycle** dans la représentation de Haworth,
 - ✓ Les H et OH se trouvant à **gauche dans la représentation de Fisher** se retrouveront **au-dessus du plan du cycle** dans la représentation de Haworth,
- c'est la position par rapport au plan de la feuille de la fonction alcool primaire qui déterminera la série :
 - ✓ **série D** pour CH₂OH **au-dessus du plan du cycle**,
 - ✓ **série L** pour CH₂OH **au-dessous** du plan.

a. Conformation spatiale

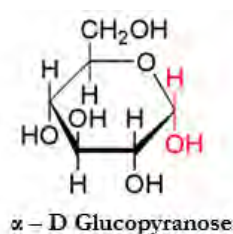
La représentation cyclique telle qu'on la propose n'est qu'une approximation, en effet le cycle pyrane existe sous deux formes, non plane interchangeables : 2 isomères, la forme chaise (plus stable) et la forme bateau.



b. Anoméris

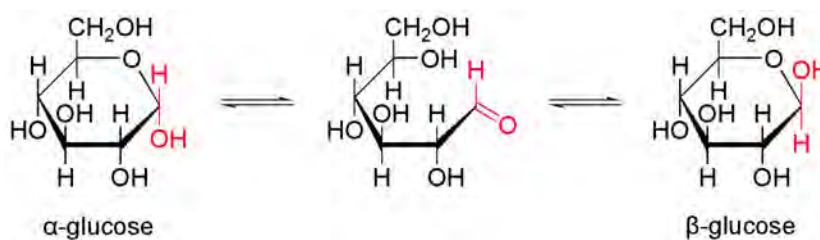
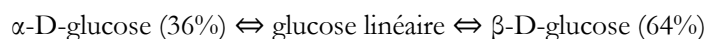
Dans cette forme cyclique le carbone 1 devient asymétrique, ce qui explique l'existence de deux isomères α et β : on les appelle **anomères**

- ✓ Si le groupement OH anomérique et le groupement $-\text{CH}_2\text{OH}$ distal sont en position **opposée** (de part et d'autre du cycle), l'anomère est dit **alpha**
- ✓ Si le groupement OH anomérique et le groupement $-\text{CH}_2\text{OH}$ distal sont en position **commune** (du même côté du cycle), l'anomère est dit **béta**



c. Mutarotation

Le passage d'une forme anomérique à une autre par ouverture du glucose sous forme hémiacétalique et recyclisation : **Mutarotation**



d. Preuves de cyclisation des oses

La forme linéaire n'explique pas certaines réactions chimiques des oses en solution

- *Le glucose ne donne pas la réaction de SCHIFF caractéristique de la fonction aldéhyde*
- *Les oses ne donnent pas avec les alcools un acétal, mais seulement un hémiacétal, car la fonction carbonyle est engagée dans le pont oxydique pour la cyclisation*

5. Propriétés physique des oses

| Propriétés | Caractéristiques |
|---------------------|---|
| Propriétés Optiques | Modification de l'indice de réfraction et du pouvoir rotatoire Absorbent très peu dans le visible et UV Possèdent un spectre IR caractéristique |
| Propriétés Polaires | Grace aux groupements OH les oses sont très solubles dans l'eau |
| Thermo dégradables | Caramélisation |

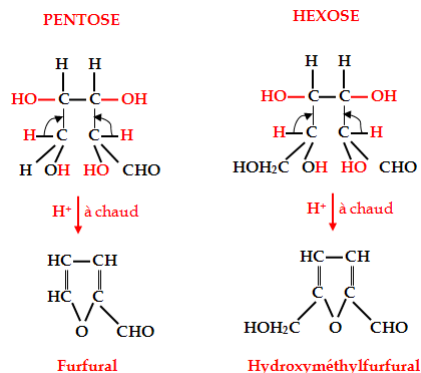
6. Propriétés chimiques des oses

Les propriétés chimiques des oses sont caractéristiques des groupements carbonyles et hydroxyles alcooliques.

a. Stabilité chimique

Milieu Acide à chaud

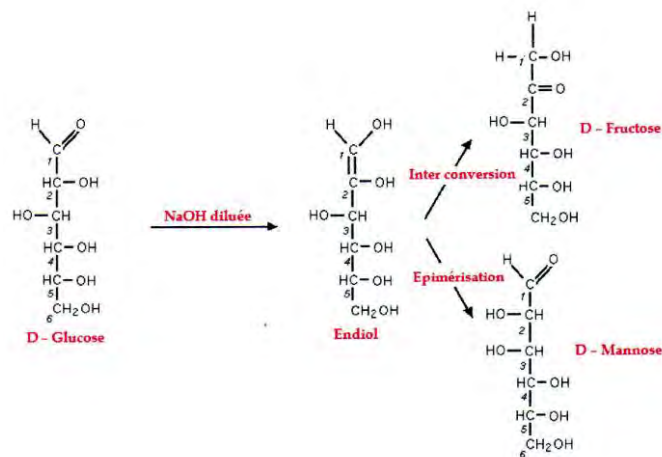
Déshydratation en dérivé du furfuralique



Les dérivés furfuraliques obtenus se condensent à chaud avec des : **phénols, amines cycliques ou des hétérocycles azotés** donnant naissance à des matières colorantes

Milieu Basique à froid

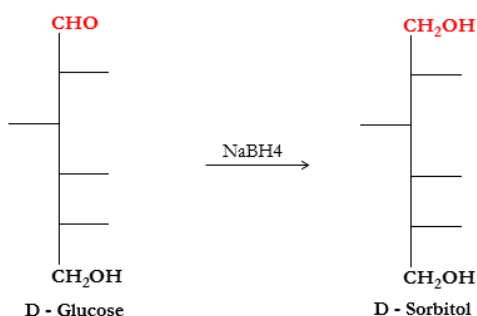
Inter conversion/Épimérisation



b. Réduction

La réduction des oses donne naissance à des **polyalcools**, elle peut se faire soit :

- ✚ Voie enzymatique (réversible) : par des réductases.
- ✚ Voie chimique (irréversible)

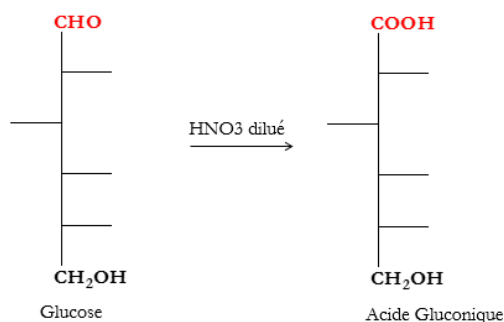


c. Oxydation

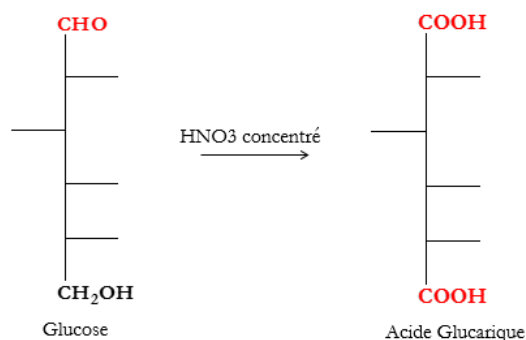
L'oxydation des oses donnent naissance à des **Acides**

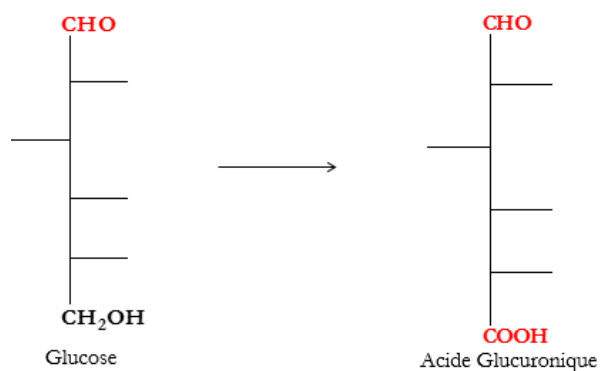
➤ **Oxydants doux** → **Acides Aldoniques**

Oxydants forts → **Acides Aldariques**

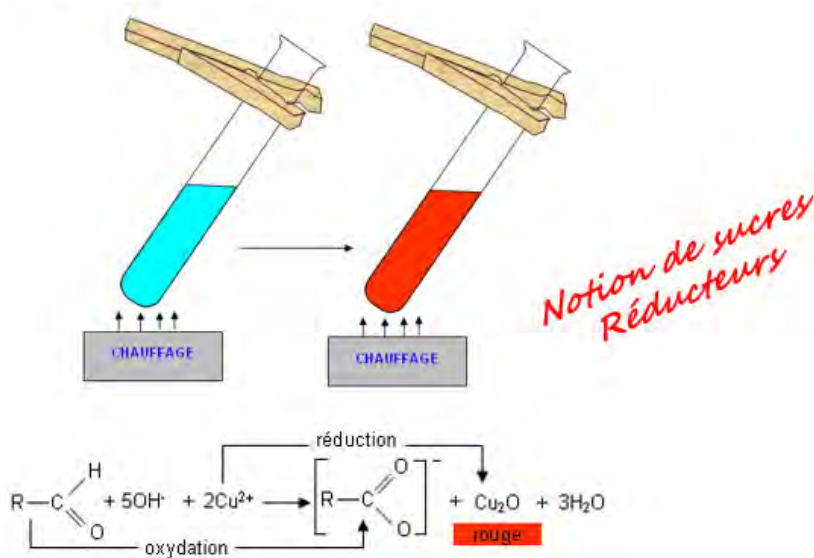


Cette réaction peut être catalysée par voie enzymatique : glucose oxydase

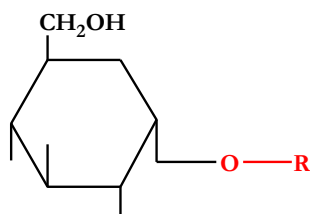


Les Glucides : structure et propriétés physicochimiques➤ Oxydation de la **fonction alcool primaire** → **Acides Uroniques****Remarque :**

En milieu alcalin et à chaud certains cations métalliques oxydent les oses en acides aldoniques, c'est le cas de la liqueur de FEHLING. Cette réaction est très utilisée pour la recherche des oses dans les liquides biologiques (urines principalement) : notion des **sucres réducteurs**

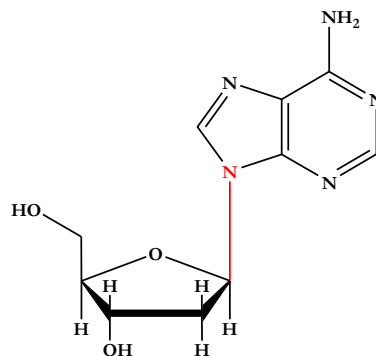
Exemple : la liqueur de FEHLING**d. Réactions d'addition et de substitution :**- Action des alcools et des phénols :

L'hémicétylisation intramoléculaire des oses limite les réactions d'additions sur la fonction carbonyle ; l'action d'un alcool sur le C₁ par liaison **osidique** C₁—OR donne un : **O-Hétéroside**.

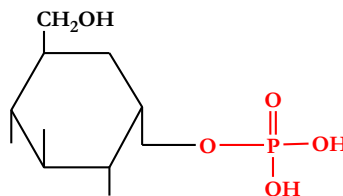


Les Glucides : structure et propriétés physicochimiques- Action des amines :

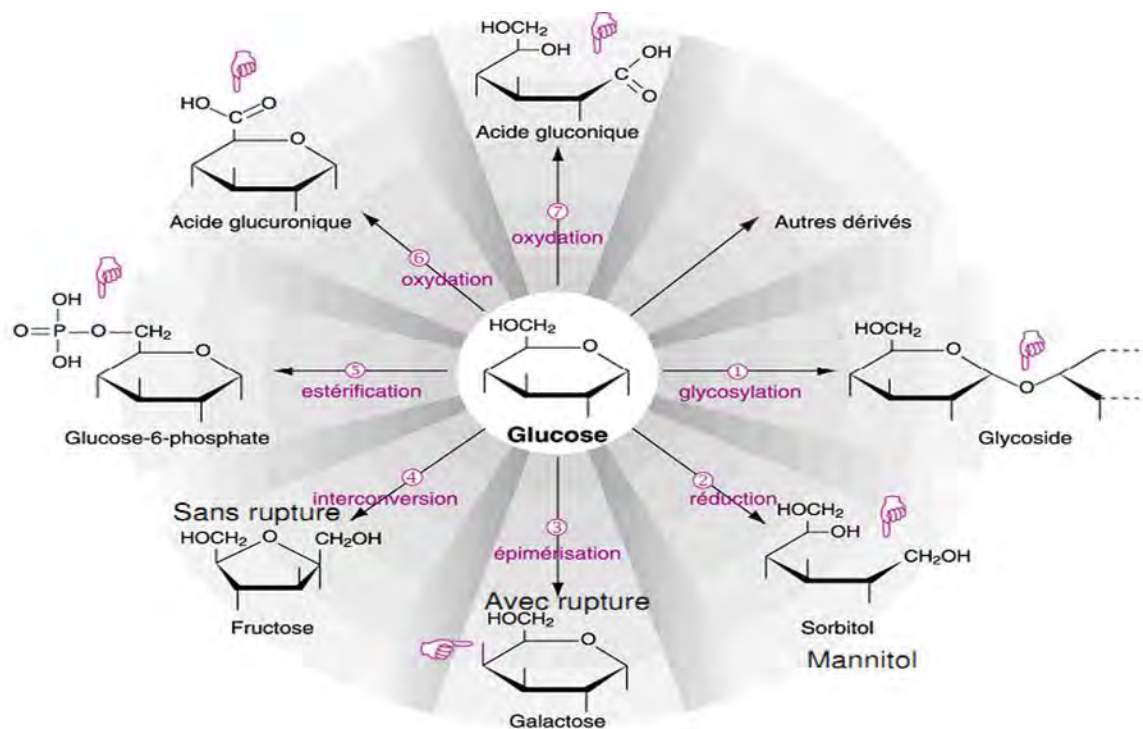
Condensation de certaines bases organiques avec l'atome de C1 d'un ose par une liaison amide : C—N ; Ex : Nucléosides : Adénine + Ribose : Adénosine.

- Action de l'acide orthophosphorique :

Il agit sur la fonction hémiacétalique des aldoses et des cétooses pour donner des acides : osylphosphorique.

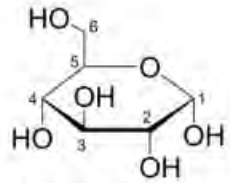


Les principales réactions du Glucose :

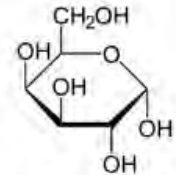


*Les Glucides : structure et propriétés physicochimiques***7. Les oses d'intérêt biologique****1- Glucose = Dextrose**

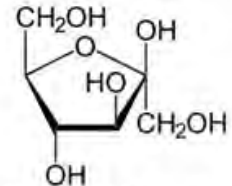
- Aldohéxose
- Le plus répandu dans la nature
- Unité structurale des oligosides et polysides
- Élément central du métabolisme glucidique
- Source d'énergie

Formule brute : $C_6H_{12}O_6$  **α -D-glucopyranose****2- Galactose**

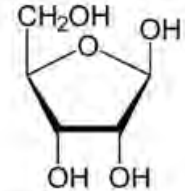
- Aldohéxose
- Unité structurale des oligosides : **Lactose** (lait), polysides, hétérosides et glycoprotéines
- Source d'énergie

Formule brute : $C_6H_{12}O_6$  **α -D-galactopyranose****3- Fructose = Lévulose**

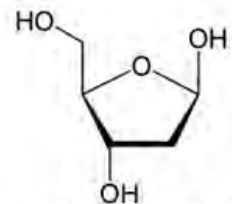
- Cétohéxose
- Abondant dans les fruits et le miel
- Constituant des oligosides: **Saccharose**
- Source d'énergie

Formule brute : $C_6H_{12}O_6$  **β -D-fructofuranose****4- Ribose**

- Aldopentose
- Structure des coenzymes : NAD
- Structure des molécules énergétiques : ATP
- Constituant des nucléosides, nucléotides et ARN (**Acide Ribo-Nucléique**)

Formule brute : $C_5H_{10}O_5$  **β -D-ribofuranose****5- 2-désoxyribose**

- Aldopentose
- Composant fondamental de l'ADN (**Acide Désoxyribo-Nucléique**)

Formule brute : $C_5H_{10}O_4$  **β -D-2-désoxyribofuranose****Les dérivés d'oses****Acides uroniques**

- Ils dérivent des aldoses par oxydation de la fonction alcool primaire en fonction carboxylique.
- Exemple : **Glucose** → **acide glucuronique**
- L'**acide glucuronique** joue un rôle important au niveau du foie, participe au processus de détoxification et d'inactivation de molécules
 - endogènes : hormones stéroïdes, bilirubine,...
 - exogènes : paracétamol,...

*Les Glucides : structure et propriétés physicochimiques***Polyols**

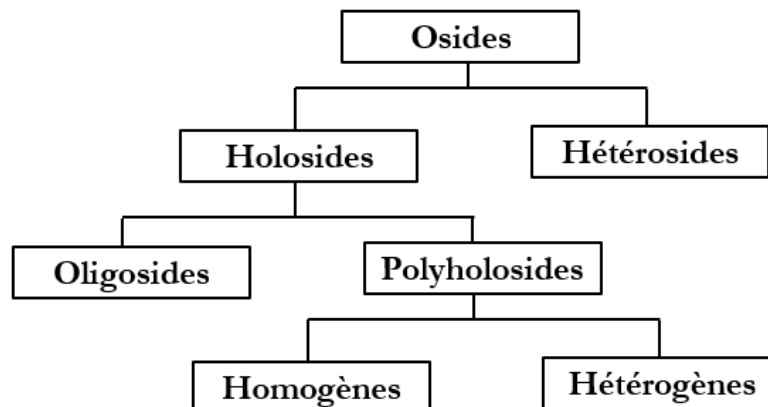
- Ils dérivent des oses par réduction de la fonction carbonyle en une fonction hydroxyle.
- Exemple : **Glycéraldéhyde / Dihydroxyacétone → Glycérol**
- Le glycérol est impliqué dans d'important métabolismes comme :
 - Lipogenèse : mise en réserve d'AG sous forme de TG
 - Néoglucogenèse : biosynthèse hépatique du glucose
- Autres : sorbitol, mannitol, xylitol,...

Osamines

- Ils dérivent des oses dont une fonction hydroxyle (-OH) a été substituée par une amine (-NH₂).
- Les osamines existent rarement à l'état libre, souvent acétylées, sulfatées ou non
- Exemple :
 - **N-acétylglucosamine**
 - **N-acétylgalactosamine**
 - **N-acétylmannosamine**

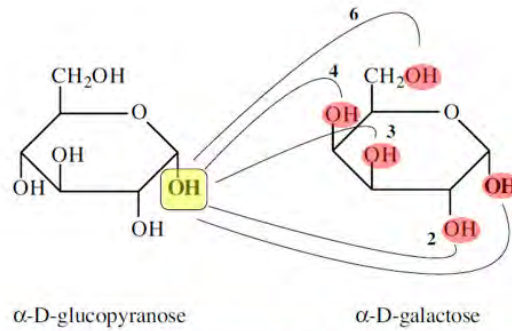
V. Les osides**1. Définition**

- Ce sont des molécules complexes qui contiennent un ou plusieurs oses.
- On les classe en 2 catégories en fonction de leurs produits d'hydrolyse :
 - Les **holosides**, qui libèrent des oses et/ou de dérivés d'oses
 - Les **hétérosides**, qui libèrent des oses et des molécules **aglycones**.

2. Classification**3. La liaison osidique**

- Les oses sont unis entre eux par une liaison osidique appelée **O-osidique** ou glycosidique.
- La liaison osidique se fait entre l'**hydroxyle du groupement hémiacétalique** du carbone anomérique d'un ose (C1 pour les aldoses, le C2 pour les cétooses) et le groupement **hydroxylique** (-OH) d'un autre ose.
- La liaison osidique peut être établie aussi entre l'hydroxyle du groupement hémiacétalique et le groupement (-NH₂, -SH) d'une autre molécule.
- La liaison osidique est stable en milieu alcalin, peut être rompue par hydrolyse acide ou enzymatique

Les Glucides : structure et propriétés physicochimiques

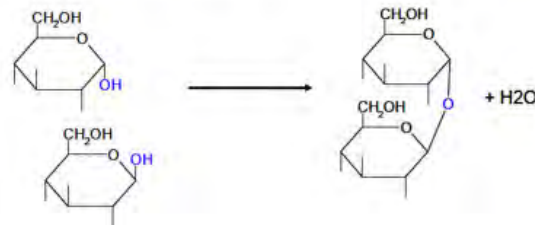


Exemple : α -D-glucopyranosyl (1 \rightarrow 4)D-galactopyranose

- La liaison osidique peut faire intervenir le OH anomérique des 2 oses ou seulement de l'un des deux.



Réducteur : une des fonction carbonyle des 2 oses est libre



non réducteur la liaison osidique s'établit entre les C anomériques des 2 oses

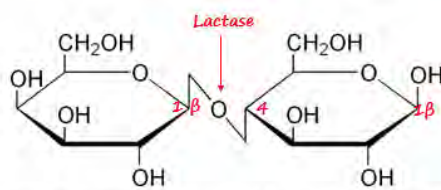
4. Les holosides

- Appelés holosides ou oligosaccharides
- Constitués de quelques oses : entre 2 et 10
- Exemples:

Diholoside (2): Lactose, Maltose, Saccharose,
Triholoside (3): Raffinose

1- Lactose (Gal+Glu) : Sucre du lait

Formule brute : $C_{12}H_{22}O_{11}$

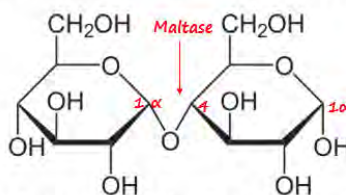


β -D-galactopyranosyl (1 \rightarrow 4) β -D-glucopyranose

Réducteur

2- Maltose (Glu+Glu) : Sucre de malt

Formule brute : $C_{12}H_{22}O_{11}$



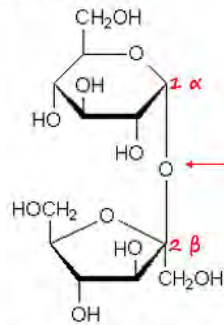
α -D-glucopyranosyl (1 \rightarrow 4) α -D-glucopyranose

Réducteur

Les Glucides : structure et propriétés physicochimiques

3- Saccharose (Glu+Fru) : Sucre de betterave, cane à sucre, sucre de table

Formule brute : $C_{12}H_{22}O_{11}$



Non Réducteur

α -D-glucopyranosyl (1 \rightarrow 2) β -D-fructofuranoside

Remarque :

- ✓ Lactase : β Galactosidase
- ✓ Maltase : α Glucosidase
- ✓ Saccarase ou invertase : β Fructosidase

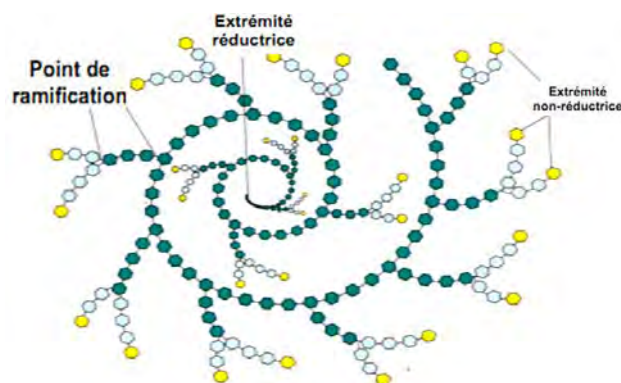
5. Polyosides

- Appelés polyosides ou polysaccharides
- Constitués de plusieurs oses : > 10
- Ils peuvent être homogène ou hétérogène
- Exemples:

| Homogène | Hétérogène |
|-----------|--------------------------|
| Amidon | Glycoaminoglycanes (GAG) |
| Glycogène | Agarose |
| Cellulose | |

1. Glycogène

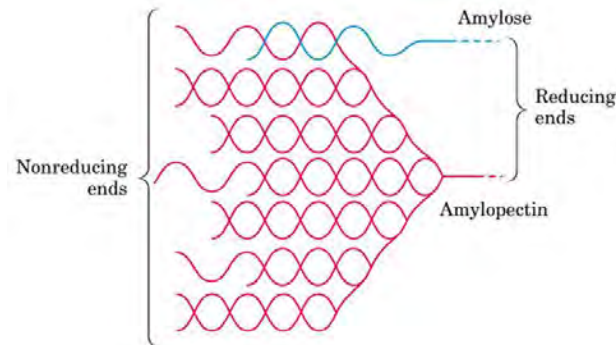
- Homopolysaccharide ramifié
- Condensation de plusieurs molécules de Glucose ($n > 50\,000$)
- Unies par des liaisons O-glycosidique :
 - Intra-chaines: $\alpha 1 \rightarrow 4$
 - Inter-chaines: $\alpha 1 \rightarrow 6$
- Degré de ramification : un branchement toutes les 10 unités de glucose
- La molécule a une seule extrémité réductrice (OH du C1 libre)
- Forme de réserve énergétique chez les animaux



Les Glucides : structure et propriétés physicochimiques

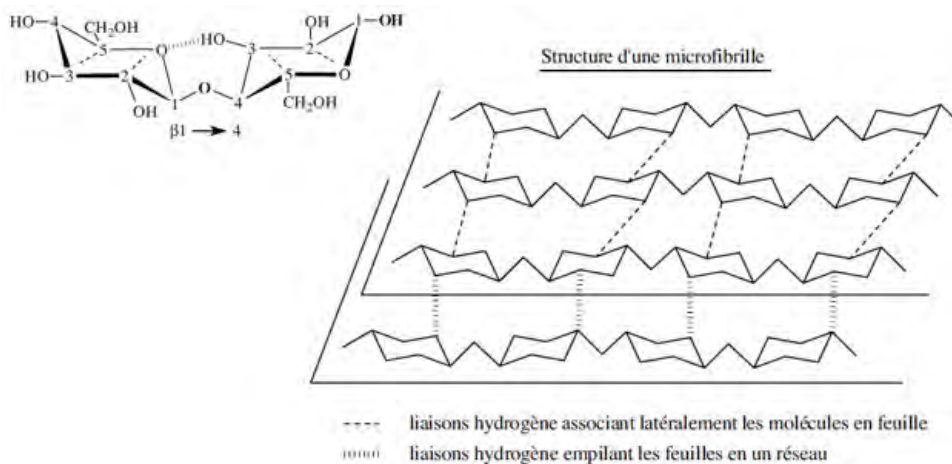
2. Amidon

- Mélange de 2 Homopolysaccharides
 - Un linéaire, **Amylose**: unités de D-Glucose ($n > 1000$) unies par des liaisons O-glycosidique $\alpha 1 \rightarrow 4$
 - L'autre ramifié : **Amylopectine**, structure arborescente comparable à celle du glycogène ($n > 10\,000$)
- Degré de ramification : un branchement toutes les 20 unités de glucose
- Forme de réserve énergétique chez les végétaux



3. Cellulose

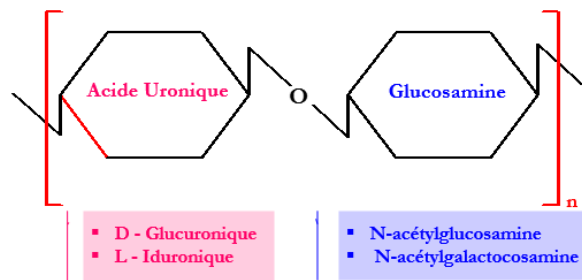
- Homopolysaccharide linéaire
- Condensation de plusieurs molécules de Glucose ($n > 10\,000$)
- Unies par des liaisons O-glycosidique $\beta 1 \rightarrow 4$
- Structure plane, non digestible



4. Glucosaminoglycanes : GAG

- Glycoaminoglycanes ou Muccopolysaccharides
- Hétéropolysaccharide, longues chaînes linéaires polyanioniques, très hydrophiles
- Condensation d'un grand nombre d'unités disaccharidiques, formée par :
 - **Héxosamine**
 - **Acide hexuronique**, unis par des liaisons ($\beta 1 \rightarrow 4$) et ($\beta 1 \rightarrow 3$)
- Selon leur rôle biologique, on distingue :
 - **GAG de structure** : acide hyaluronique, chondroïtines sulfates, kératanes sulfate, dermatanes sulfates, héparanes sulfates,..
 - **GAG de sécrétion** : héparine,..
- Constitutifs des tissus de soutien et de la matrice extracellulaire

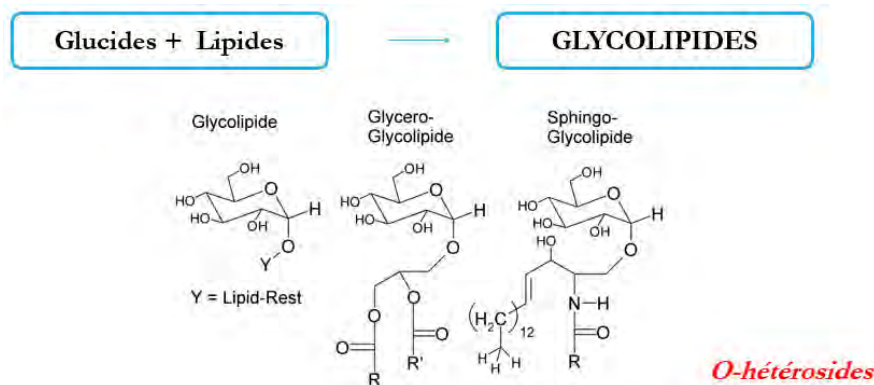
GAG ou MPS



6. Hétérosides

- Résultent de la combinaison d'une ou plusieurs molécules d'oses avec une fraction non glucidique appelée : **aglycone** ou **génine**
- La liaison se fait le plus souvent au niveau de la fonction hémiacétal.
- L'aglycone peut être de nature lipidique, protéique ou une base azotée (acide nucléique)
- En fonction de la nature de l'aglycone, on distingue :
 - ✓ Les *O*-hétérosides : par condensation avec un groupement alcoolique ou phénolique (OH).
 - ✓ Les *S*-hétérosides : par condensation avec un groupement thiol (SH).
 - ✓ Les *N*-hétérosides : par condensation avec un groupement aminé (NH₂).

Des lipides de membranes des cellules animales ou bactériennes portent des chaînes oligo ou polyosidiques : ce sont des **glycolipides**.



Dans les associations avec les protéines, on distingue :

- **Les protéoglycannes (PG)** : des polysides souvent très longs (glycosaminoglycannes) associés à une protéine.
- **Les glycoprotéines (GP)** : ce sont des protéines sur lesquelles sont greffées des chaînes glucidiques courtes (réaction enzymatique), la liaison à la partie glucidique peut se faire par une liaison O- ou N-osidique.

Les liaisons O-osidiques

Se font le plus souvent avec une Ser ou une Thr. Cette liaison se fait lors de la maturation de la protéine, au niveau de l'appareil de Golgi.

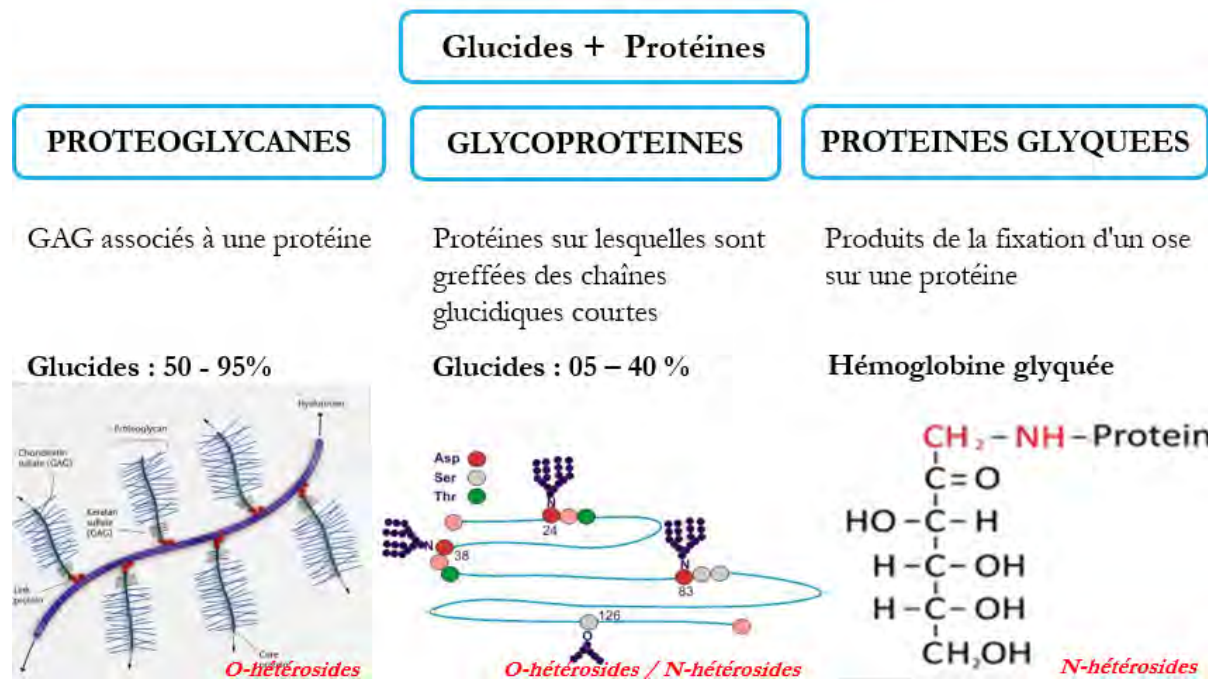
Les liaisons N-osidiques

Se font en général entre une N-acétyl-D-glucosamine et une Asn. Cette liaison se fait au niveau du réticulum endoplasmique (RE)

Les glycoprotéines sont souvent impliquées dans les processus de reconnaissance (anticorps, hormones...)

Les Glucides : structure et propriétés physicochimiques

- **Les protéines glyquées** : produits de la fixation (réaction non enzymatique) d'un ose sur une protéine



Nucléosides

